



Hugo Filipe Cabrita Costa

Licenciado em Ciências de Engenharia Física

Desenvolvimento de dispositivos sensores de fibras ópticas revestidas de filmes finos de óxido de grafeno

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Física

Orientador: Prof. Dr. Paulo António Martins Ferreira Ribeiro, FCT/UNL

Coorientadora: Prof. Dra. Maria de Fátima Guerreiro da Silva Campos Raposo, FCT/UNL

Júri

Presidente: Prof. Dr. Yuri Fonseca da Silva Nunes

Arguente: Prof. Dr. João Pinto Coelho

Vogal: Prof. Dr. Paulo António Martins Ferreira Ribeiro



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2018

Desenvolvimento de dispositivos sensores de fibras ópticas revestidas de filmes finos de óxido de grafeno

Copyright © Hugo Filipe Cabrita Costa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Paulo Ribeiro e Prof. Dra. Maria de Fátima Raposo, pela oportunidade de realizar este projeto sob a sua orientação, apoio prestado, disponibilidade e boa disposição ao longo deste projeto, além da oportunidade de integração no Grupo de Investigação de Sistemas Moleculares Funcionais do Centro de Física e Investigação Tecnológica.

Ao Prof. Dr. Orlando Frazão e à Catarina Monteiro por terem facilitado as instalações laboratoriais do Instituto de Engenharia de Sistemas e Computadores, Tecnologia e Ciência para a caracterização dos sensores de fibra óptica desenvolvidos.

À Prof. Dra. Susana Sérgio do Centro de Física e Investigação Tecnológica pela disponibilização das instalações laboratoriais para caracterização espectroscópica dos filmes produzidos.

Ao Gonçalo Barreto pela ajuda prestada na preparação de soluções no início da realização do projeto.

À minha família por tudo o que fez por mim.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia – FCT pelos projetos financiados PTDC/FIS-NAN/0909/2014 e UID/FIS/00068/2013.

Resumo

Com o aperfeiçoamento das características das fibras ópticas desde os anos 60, nomeadamente a diminuição de perdas por transmissão, e o desenvolvimento de técnicas e instrumentos para a sua manipulação, diversos dispositivos sensores baseados na fibra óptica têm vindo a ser criados nas últimas décadas. O presente trabalho de dissertação insere-se no âmbito do desenvolvimento de sensores de fibra óptica baseados numa configuração em interferómetro de Fabry-Perot, revestidos por filmes finos de óxido de grafeno (GO) e outros polieletrólitos – hidrocloreto de polialilamina (PAH) e polietilenoimina (PEI) – obtidos através da técnica de deposição de camada-por-camada (LbL), para deteção de dilatação térmica e de variação de índice de refração. Os primeiros resultados obtidos para a resposta óptica de fibras revestidas com os filmes LbL na sua extremidade revelaram que o uso de filmes finos de PEI/GO dão origem a valores de refletividade superiores aos dos dispositivos com PAH/GO. A sua deposição em microesferas ocas colocadas numa das extremidades das fibras ópticas revelou que para 20 bicamadas o filme de PEI/GO comporta-se quase como um espelho, a avaliar pelos valores de refletividade elevados registados. Em termos da viabilidade deste sistema como unidade sensorial de temperatura e índice de refração de um meio onde estão inseridos observou-se uma relação quadrática entre temperatura e a variação da posição das bandas do espectro de reflexão e uma relação linear no que diz respeito à variação de índice de refração, a qual apresentou uma sensibilidade de $-1,40 \pm 0,07$ nm/RIU, concluindo-se que a utilização de filmes finos de PEI/GO obtidos pela técnica LbL como revestimento de uma microesfera oca na terminação de uma fibra óptica monomodo constituem um sistema interferométrico de Fabry-Perot cuja resposta é susceptível de ser utilizada como unidade sensorial de temperatura e índice de refração.

Palavras-chave: sensor; fibra óptica; interferometria de Fabry-Perot; microesfera; óxido de grafeno.

Abstract

With the improvement of the optical fibers features since the 60s, namely the notably decrease in transmission losses, together with the development of techniques and instruments for their manipulation, various sensors devices based on them have been created. The scientific work carried out under this dissertation stresses on the development of novel optical fiber sensor devices based on a Fabry-Perot interferometer, formed by molecular layers of graphene oxide (GO) and other polyelectrolytes – polyallylamine hydrochloride (PAH) and polyethylenimine (PEI) – deposited by the layer-by-layer (LbL) deposition technique at the optical fiber termination in order to detect thermal expansion or changes on the refractive index. First results obtained for the optical response of fibers coated with the LbL films at their ends revealed that the use of PEI/GO molecular layers give rise to higher reflectivity values than identical devices having PAH/GO molecular layers. PEI/GO LbL films were deposited in hollow microspheres placed at one end of optical fibers showing that for 20 bilayers the film behaves like a mirror, to be evaluated by the high reflectivity values recorded. In terms of the viability of this system as a sensory unit of temperature and refractive index of a medium, where they are inserted, a quadratic relation between temperature and the variation of the bands' position of the reflection spectrum and a linear relation with respect to the variation of refractive index, presenting in this case a sensitivity of $-1,40 \pm 0,07$ nm/RIU. Accordingly, the use of PEI/GO molecular coating layers obtained by the LbL technique on hollow microspheres at the termination of a single-mode optical fiber form a Fabry-Perot interferometric system whose response is susceptible to be used as a sensory unit of temperature and refractive index.

Keywords: sensor; optical fiber; Fabry-Perot interferometry; microsphere; graphene oxide.

Conteúdo

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. FILMES FINOS ORGÂNICOS	5
2.2. FIBRA ÓPTICA.....	7
2.3. SENSORES DE FIBRA ÓPTICA COM MICROESFERA OCA.....	8
CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	11
3.1. POLIELETRÓLITOS	11
3.1.1. Óxido de grafeno (GO)	11
3.1.2. Hidrocloro de polialilamina (PAH)	12
3.1.3. Polietilenoimina (PEI)	12
3.2. SUPORTES.....	12
3.3. DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS PELA TÉCNICA DE LBL	13
3.4. CARACTERIZAÇÃO POR ESPETROFOTOMETRIA UV-VIS	13
3.5. PROCESSO DE FABRICO DE FIBRAS COM MICROESFERA OCA	14
3.6. AQUISIÇÃO DE SINAL NAS FIBRAS ÓPTICAS	15
CAPÍTULO 4. SENSORES DE FIBRA ÓPTICA COM FILMES DE GO	17
4.1. CARACTERIZAÇÃO DE SOLUÇÕES DE PAH, PEI E GO	17
4.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO - PAH/GO	18
4.2.1. Crescimento de bicamadas.....	18
4.2.2. Cinética de adsorção de uma camada de GO sobre PAH	20
4.3. CINÉTICA DE ADSORÇÃO - PEI/GO	21
4.3.1. Crescimento de bicamadas.....	21

4.3.2. Cinética de adsorção de uma camada de GO sobre PEI	22
4.4. COMPARAÇÕES ENTRE ESPETROS DE ABSORÇÃO	23
4.5. FIBRAS CLIVADAS COM REVESTIMENTO DE PAH/GO vs. PEI/GO	24
4.6. FIBRAS COM MICROESFERA OCA E REVESTIMENTO DE PEI/GO	25
4.6.1. Análise de potência óptica	25
4.6.2. Estudo de viabilidade do sistema como sensor de temperatura.....	28
4.6.3. Estudo de viabilidade do sistema como sensor de índice de refração	31
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES.....	33
REFERÊNCIAS.....	35

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Representação do ângulo crítico θ_c numa fibra óptica onde ocorre reflexão interna total.....	7
Figura 2.2 – Esquema representativo das reflexões de luz que ocorrem num sensor de fibra óptica com terminação em microesfera oca.	8
Figura 3.1 – Estrutura molecular do GO [28].	11
Figura 3.2 – Estrutura molecular do PAH [29].	12
Figura 3.3 – Estrutura molecular do PEI [30].	12
Figura 3.4 – Esquema ilustrativo do procedimento experimental da técnica LbL.	13
Figura 3.5 – Esquema sobre o funcionamento de um espectrofotómetro UV-Vis de duplo feixe.	14
Figura 3.6 – Esquema representativo do processo de fabrico do sensor.	14
Figura 3.7 – Esquema da configuração experimental utilizada para a obtenção de sinal óptico refletido na extremidade da fibra.	15
Figura 3.8 – Representação gráfica do espectro da fonte de luz utilizada.	15
Figura 4.1 – Espectros de absorção UV-Vis de soluções aquosas: a) PAH (10^{-3} M) e PEI (10^{-5} M); b) GO (10^{-6} M).	17
Figura 4.2 – Espectros de absorção UV-Vis para um filme LbL de PAH/GO, para várias bicamadas.	18

Figura 4.3 – Absorvância a 230 nm em função do número de bicamadas para um filme LbL de PAH/GO. A reta de regressão linear representada considera apenas os 10 primeiros pontos presentes no gráfico.....	19
Figura 4.4 – Representação gráfica da relação entre absorvância a 230 nm e tempo de adsorção para um filme de PAH/GO de uma bicamada.....	20
Figura 4.5 – Espectros de absorção UV-Vis para um filme LbL de PEI/GO, para várias bicamadas.....	21
Figura 4.6 – Absorvância a 230 nm em função do número de bicamadas para um filme LbL de PEI/GO.....	22
Figura 4.7 – Representação gráfica da relação entre absorvância a 230 nm e tempo de adsorção para um filme de PEI/GO de uma bicamada.....	23
Figura 4.8 – Espectros de absorção UV-Vis de (PAH/GO) ₁₀ , (PEI/GO) ₁₀ e da solução diluída de GO (10 ⁻⁶ M).....	24
Figura 4.9 – Representação da potência refletida nas extremidades de fibras ópticas clivadas com diferentes filmes LbL depositados de diferentes bicamadas relativamente à potência sem filmes: a) PAH/GO; b) PEI/GO.....	25
Figura 4.10 – Fibra óptica com microesfera oca observada a um microscópio óptico: a) antes; b) depois da deposição do filme de PEI/GO.	26
Figura 4.11 – Potência óptica refletida normalizada entre 1525 e 1600 nm de comprimento de onda para um filme de PEI/GO de um determinado número de bicamadas: a) 10; b) 20; c) 30; d) 40 bicamadas.	27
Figura 4.12 – Representação gráfica do sinal óptico de reflexão da fibra com microesfera, antes e depois de ter sido feita a deposição de um filme de (PEI/GO) ₂₀ , após a aplicação de FFT.	28
Figura 4.13 – Efeito da variação da temperatura no espectro óptico obtido, numa gama de valores de comprimento de onda entre 1520 e 1620 nm.	29
Figura 4.14 – Desvios dos picos para cada valor de temperatura representados na Figura 4.13 em relação ao pico a 1535 nm a 28,5 °C.....	29
Figura 4.15 – Desvios dos picos para cada valor de temperatura representados na Figura 4.13 em relação ao pico a 1535 nm a 28,5 °C, de 28,5 a 57°C.	30

Figura 4.16 – Desvios dos picos para cada valor de índice de refração em relação ao pico de 1535 nm dos 1,3421.....	31
---	----

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 – Parâmetros das retas de regressão linear obtidos a partir dos dados da Figura 4.3, considerando N como o número de bicamadas.	19
Tabela 4.2 – Características da curva de ajuste presente na Figura 4.4, segundo a Equação 2.1.	21
Tabela 4.3 – Características da reta de regressão linear da Figura 4.6, considerando N como o número de bicamadas.	22
Tabela 4.4 – Características da curva de ajuste presente na Figura 4.7, segundo a Equação 2.1.	23
Tabela 4.5 – Valores de potência óptica e visibilidade para as várias fibras, antes e depois de terem sido depositados os filmes de PEI/GO.	27
Tabela 4.6 – Características da curva de ajuste presente na Figura 4.14, sendo T a temperatura selecionada no forno.	30
Tabela 4.7 – Características da reta de ajuste presente na Figura 4.15, sendo T a temperatura selecionada no forno.	30
Tabela 4.8 - Características da reta de ajuste presente na Figura 4.16, sendo RI o índice de refração da solução analisada.	31

Lista de Siglas

FFT	Tranformada rápida de Fourier
GO	Óxido de grafeno
LbL	Camada-por-camada
OSA	Analisador de espectro óptico
PAH	Hidrocloreto de polialilamina
PAH/GO	Filme fino de PAH e GO
PEI	Poli(etilenoimina)
PEI/GO	Filme fino de PEI e GO
UV-Vis	Ultravioleta-visível

1

Introdução

Embora as fibras ópticas sejam uma parte importante na área das telecomunicações desde o século passado, os estudos sobre a propagação de luz que lhes deram origem foram realizados na primeira metade do século XIX quando Daniel Colladon e Jacques Babinet observaram o fenómeno da reflexão interna total num jato de água [1].

Com a invenção do laser nos anos 60, os sistemas ópticos começaram a despertar um grande interesse na transmissão de dados a longas distâncias, perspetivando-se ser uma melhor opção em comparação a sistemas de transmissão por microondas ou outros sistemas elétricos. Após as primeiras experiências com lasers, em que foi estudada a transmissão de um feixe através do ar, investigadores testaram diferentes materiais que pudessem guiar luz. Apesar das fibras ópticas terem na altura revelado os melhores resultados, estas ainda apresentavam perdas muito significativas de cerca de 1000 dB/km, o que impediu na altura a sua utilização em substituição dos cabos coaxiais para transmissão de um sinal [2].

Em 1969, descobriu-se que seria possível uma diminuição considerável das perdas no sinal óptico guiado numa fibra se o vidro que as constitui apresentasse uma baixa concentração de impurezas. Em 1970, a empresa *Corning Glass Works* produziu uma fibra multimodo com perdas abaixo dos 20 dB/km. Poucos anos depois, a mesma empresa produziu uma outra fibra multimodo, desta vez com um núcleo maioritariamente composto por sílica, com perdas de 4 dB/km [2].

As inovações tecnológicas que entretanto se foram registando, tanto na produção de fibras ópticas como nos dispositivos optoeletrónicos, levaram a uma significativa diminuição de custos e consequente desenvolvimento da área dos sensores de fibra óptica. De entre outras vantagens dos sensores baseados em fibra óptica destacam-se a fácil produção, boa precisão e capa-

cidade de alcançar locais de difícil acesso humano, tirando proveito direto das diversas características das fibras. A estes fatores favoráveis junta-se ainda a grande flexibilidade, a imunidade a campos eletromagnéticos externos, a possibilidade de operar com luz de diferentes comprimentos de onda em simultâneo, leitura rápida do sinal de transdução e, devido às baixas perdas por transmissão que apresentam, possibilidade de desenvolvimento de unidades sensoriais distribuídas ao longo da fibra por distâncias muito longas [2]–[5].

O princípio de transdução mais utilizado nos sensores de fibra óptica baseia-se no facto do meio onde se encontram imersos influenciar a transmissão de luz na interface com o meio, o que os torna particularmente versáteis para serem utilizados em diagnósticos médicos, investigações farmacêuticas, monitorização ambiental e até no controlo de qualidade na indústria alimentar por ser possível a deteção de pequenas alterações numa amostra [6]. A incorporação de materiais moleculares na superfície das fibras ópticas provou ser uma mais-valia para a melhoria da resposta dos sensores de fibra óptica.

Pelas suas características únicas, o grafeno tem vindo a ganhar grande popularidade desde que foi produzido e caracterizado com sucesso em 2004 por Novoselov e Geim. O grafeno é uma molécula plana de estrutura hexagonal composta apenas por átomos de carbono, com comprimento de ligação de 0,142 nm entre eles. É um material de grande estabilidade química, flexibilidade e que apresenta condutividade térmica elevada e propriedades eletrónicas e ópticas de interesse para o desenvolvimento de sensores, aumentando a sensibilidade e resolução destes devido ao contacto direto de todos os seus átomos constituintes com o meio que os envolve [7]. No entanto, o custo elevado do grafeno puro obriga investigadores a procurar outras alternativas. Devido à facilidade de produção e ao preço mais acessível, o óxido de grafeno tem vindo a ser alvo de estudo já que partilha algumas propriedades do grafeno perspectivando assim a sua utilização na área dos sensores de fibra óptica [8], [9].

No presente projeto de dissertação pretende-se explorar a possibilidade em se desenvolverem dispositivos sensores de fibras ópticas monomodo com terminação em esfera, onde é depositado um filme fino por adsorção composto por óxido de grafeno e outros polieletrólitos, cujo princípio de funcionamento se baseia na deteção de dilatação térmica e de variação de índice de refração de uma solução. O trabalho experimental envolve o estudo da formação de filmes finos de óxido de grafeno e a caracterização da resposta óptica do dispositivo obtido na presença de meios diferentes. O estudo da formação de filmes finos envolve a caracterização do crescimento do filme em termos do número de bicamadas e da cinética de adsorção de uma camada de óxido de grafeno através da análise de espectros de absorção óptica nas regiões de ultravioleta e visível. A caracterização da resposta óptica da unidade sensorial consiste na medição da refle-

tividade da terminação da fibra óptica em esfera com filme de óxido de grafeno, na presença de meios diferentes para compreensão da viabilidade destes como sensor de temperatura e sensor de substâncias na fase líquida. No que diz respeito ao índice de refração, a ideia do uso futuro desses dispositivos sensoriais para monitorizar poluentes em recursos hídricos ambientais, nomeadamente contaminantes emergentes, que incluem produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais como hormonas, anti-inflamatórios e triclosan.

Esta dissertação é composta por cinco capítulos. No Capítulo 2 é feita uma breve revisão bibliográfica sobre filmes finos produzidos pela técnica de camada-por-camada e fibras ópticas, bem como o princípio de funcionamento da estrutura interferométrica produzida. O Capítulo 3 descreve os materiais utilizados e procedimentos experimentais efetuados neste projeto. No Capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais da caracterização de soluções e filmes finos e da resposta óptica dos sensores de temperatura e índice de refração. Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões retiradas do trabalho realizado bem como propostas para trabalhos futuros nesta área.



Revisão bibliográfica

2.1. Filmes finos orgânicos

Um dos maiores desafios da ciência dos materiais é a criação de novas estruturas moleculares bi e tridimensionais, a partir de diferentes sistemas moleculares, nomeadamente orgânicos ou biológicos, com propriedades elétricas, ópticas e magnéticas desejadas, para aplicação em sensores e dispositivos eletrónicos [10]. O desenvolvimento de novas técnicas experimentais para o fabrico de filmes finos com estrutura em camadas tem sido um dos focos principais desde a década de 60 pela necessidade de obtenção de estruturas bem organizadas de espessura controlável [11].

Em 1992, Gero Decher introduziu uma técnica simples e de baixo custo designada por camada-por-camada, do inglês *layer-by-layer* (LbL), que se baseia na interação eletrostática entre polieletrólitos de cargas elétricas opostas para criação de camadas moleculares finas cujas propriedades apresentam dependência de parâmetros como a concentração, tempo de adsorção e pH [12]–[14]. Os polieletrólitos são polímeros com grupos ionizáveis ao longo da cadeia de monómeros que os constituem. Quando entram em contacto com um solvente, como a água, estes grupos podem-se dissociar, formando cadeias poliméricas carregadas e contra-íões de carga oposta [15], [16]. Uma solução composta por polieletrólitos positivos designa-se por solução policatiónica, e polianiónica se os polieletrólitos forem negativos.

A técnica de LbL envolve a imersão alternada de um suporte sólido, independentemente do seu tamanho e topologia, em soluções de polieletrólitos de cargas opostas durante um determinado tempo para formar camadas moleculares alternadas. O suporte é imerso numa primeira solução de polieletrólitos de uma determinada carga, sendo de seguida enxaguado numa solução de lavagem, de pH próximo das anteriores, para remoção do excesso de polieletrólitos que não

foram adsorvidos. Após este passo o filme depositado pode ser seco ou não. A superfície do suporte, agora carregada, é então imersa numa outra solução de polieletrólitos de carga oposta durante um certo intervalo de tempo. Após a formação de uma segunda camada, há novamente uma etapa de lavagem seguida de secagem. A repetição deste procedimento permite o desenvolvimento de estruturas moleculares em multicamadas [17].

A técnica de LbL possibilita, à partida, a incorporação de um grande número de sistemas moleculares diferentes num mesmo filme, embora a maioria dos trabalhos científicos mencione a utilização de dois a cinco diferentes no desenvolvimento de estruturas moleculares em camadas [13], o que perspetiva a obtenção de filmes moleculares multifuncionais.

Uma das características mais importantes dos filmes LbL é o aumento linear da sua espessura ou quantidade adsorvida por unidade de área por cada camada. Contudo, esse crescimento linear não acontece imediatamente logo a partir das primeiras camadas, como seria de esperar. As propriedades do suporte são importantes no crescimento das primeiras camadas, levando a um aumento não-linear dependente de fatores como as diferentes interações entre suporte, polieletrólitos e solvente e o tempo de adsorção escolhido para a formação de cada camada. Para cada solução de polieletrólitos e substrato é possível obter uma relação entre quantidade adsorvida de uma camada e tempo de adsorção diferente [17]. Imergindo vários suportes numa solução durante intervalos de tempo diferentes permite entender o processo de formação de uma camada (cinética de adsorção). De um modo geral são observados dois processos. Um processo inicial, mais rápido, com uma duração de poucos segundos, está associado à adsorção de moléculas mais próximas do suporte, formando pequenos núcleos em regiões aleatórias na superfície do suporte. Um segundo processo, de duração de centenas de segundos, corresponde a um crescimento controlado por difusão dos núcleos, formados no processo anterior, até cobrir completamente o suporte. Em termos de cinética estes processos são descritos pela soma de duas equações empíricas de Johnson-Mehl-Avrami, na forma de

$$QA = k_1 \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_1} \right) \right] + k_2 \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_2} \right) \right] \quad (2.1)$$

sendo QA representativa da quantidade adsorvida por unidade de área, t o tempo de adsorção, τ_1 e τ_2 os tempos característicos dos processos de nucleação e crescimento, respetivamente, e k_1 e k_2 a quantidade máxima adsorvida atingida em cada um deles. Devido à relação de proporcionalidade entre QA e absorvância a Equação 2.1 pode ser utilizada para o entendimento da formação de uma monocamada por adsorção através de valores de absorvância [18]–[21].

De facto, um dos métodos mais simples de investigar as propriedades ópticas de um dado material é através do estudo da reflexão, transmissão ou absorção de fotões quando incidem ne-

le. As consequências desta interação dependem das propriedades do material e da intensidade do feixe de luz incidente. A absorvância, Abs , é uma forma de estudar a atenuação que este feixe sofre, dada pela equação

$$Abs = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (2.2)$$

sendo I_0 e I os valores de intensidade da luz incidente e transmitida, respetivamente [22]. Uma das técnicas mais utilizadas de caracterização dos filmes finos é a espectrofotometria na região do ultravioleta (UV) e visível (Vis) visto que maior parte dos sistemas moleculares utilizados para o crescimento de filmes LbL absorvem luz dessa região do espectro [17].

2.2. Fibra óptica

As fibras ópticas são filamentos dielétricos capazes de guiar luz compostos por materiais, como a sílica, que proporcionam uma minimização nas perdas por transmissão. São constituídas por um núcleo cilíndrico e uma camada de revestimento, sendo que o primeiro apresenta uma dopagem de baixas concentrações de um outro material (titânio, germânio ou boro, por exemplo) para que o seu índice de refração, n_n , seja maior que o do revestimento, n_r . Com isto, se o ângulo de incidência θ_i da luz propagada na interface entre os dois meios for superior ao ângulo crítico θ_c , dado pela equação

$$\sin(\theta_c) = \frac{n_r}{n_n} \quad (2.3)$$

ocorre reflexão interna total.

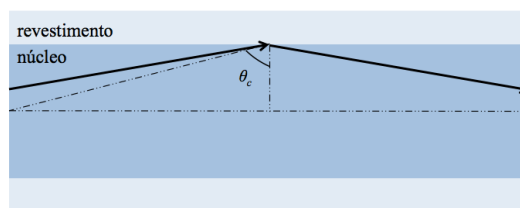


Figura 2.1 – Representação do ângulo crítico θ_c numa fibra óptica onde ocorre reflexão interna total.

O número de modos de propagação da luz é definido pelas dimensões da fibra e a gama de comprimentos de onda, usualmente entre 1,3 e 1,6 μm . Se o raio do núcleo for inferior a cerca de 10 μm a luz propaga-se apenas com um modo, sendo que a fibra designa-se por monomodo. Por outro lado, será uma fibra multimodo se o raio estiver compreendido normalmente entre 50 e 100 μm e, consequentemente, a propagação decorre de vários modos [23].

2.3. Sensores de fibra óptica com microesfera oca

Os sensores de fibra óptica baseados em cavidades de Fabry-Perot têm vindo a ser amplamente investigados e aplicados em áreas como a biomedicina ou indústria automóvel devido à medição de uma grande variedade de parâmetros físicos [24]. A procura de elevada sensibilidade e especificidade para os dispositivos sensores de fibra óptica levou à procura de novas interfaces fibra-meio que promovessem estas características [25].

Em 2011, Ma *et al.* [25] apresentaram um sensor fabricado apenas utilizando uma máquina de fusão que permitia alterar a interface fibra-meio. O uso de arcos elétricos na extremidade de um tubo capilar de sílica fundido com uma fibra monomodo levou à formação de uma microesfera com uma cavidade de ar no seu interior, que constitui um interferómetro de Fabry-Perot de três ondas. Este sensor revelou sensibilidades de 1,37 nm/N em testes de sensor de carga lateral e de 2,1 pm/°C como sensor de temperatura, no que diz respeito ao deslocamento em unidades de comprimento de onda das bandas de interferência do espectro da luz refletida.

Neste tipo de sensor é obtido um sinal resultante da interferência de três sinais que se encontram desfasados devido às reflexões que ocorrem em diferentes locais da microesfera oca. A luz que se propaga pela fibra irá ser parcialmente refletida na interface núcleo-ar, constituindo o que se designa de "reflexão 1". A luz que entra na cavidade de ar da microesfera é depois submetida à "reflexão 2" que ocorre na interface ar-sílica, enquanto que a dita "reflexão 3" ocorrerá na interface sílica-meio, como está representado na Figura 2.2.

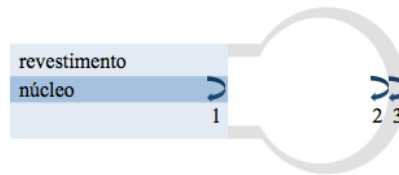


Figura 2.2 – Esquema representativo das reflexões de luz que ocorrem num sensor de fibra óptica com terminação em microesfera oca.

A intensidade da luz à saída do sensor pode ser descrita pela expressão:

$$I(\lambda) = I_1 + I_2 + I_3 - 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\phi_1) - 2\sqrt{I_2 I_3} \cos(\phi_2) + 2\sqrt{I_1 I_3} \cos(\phi_1 + \phi_2) \quad (2.4)$$

sendo I_1 , I_2 e I_3 as intensidades das ondas refletidas e ϕ_1 e ϕ_2 os ângulos de fase referentes às interfaces ar-sílica e sílica-meio, cujos valores são dados a partir das equações

$$\phi_1 = \frac{4\pi}{\lambda} n_{ar} L_{ar} \quad (2.5)$$

$$\phi_2 = \frac{4\pi}{\lambda} n_{\text{silica}} L_{\text{silica}} \quad (2.6)$$

onde L_{silica} é a espessura da parede da microesfera oca de sílica e L_{ar} o tamanho da cavidade óptica de ar [26]. A dimensão desta cavidade pode ser obtida através da equação

$$L_{\text{ar}} = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n_{\text{ar}} \cdot \Delta\lambda} \quad (2.7)$$

sendo λ_1 e λ_2 os valores de comprimento de onda onde dois picos subsequentes no espectro se situam e $\Delta\lambda$ o *free spectral range*, ou seja, a distância entre esses dois picos [27].

Materiais e métodos experimentais

3.1. Polieletrólitos

3.1.1. Óxido de grafeno (GO)

Neste trabalho, como solução polianiónica foi utilizada uma solução aquosa de óxido de grafeno (GO), composta por monómeros de massa molar 1890 g/mol, Figura 3.1. Esta solução foi adquirida à empresa *Sigma-Aldrich* (N.º Catálogo: 777676) de concentração 4 mg/mL [28]. As soluções de GO usadas na preparação dos filmes LbL foram preparadas adicionando 2 mL da solução de GO adquirida a 23 mL de água ultrapura (*Milli-Q*, da *Millipore Corporation*, resistividade de 18,2 MΩ.cm a 25°C), obtendo uma concentração final de aproximadamente 10^{-4} M. Esta solução não é considerada perigosa de acordo com o Regulamento (CE) No. 1272/2008. No entanto é aconselhável o uso de equipamento de proteção ocular, bata e luvas.

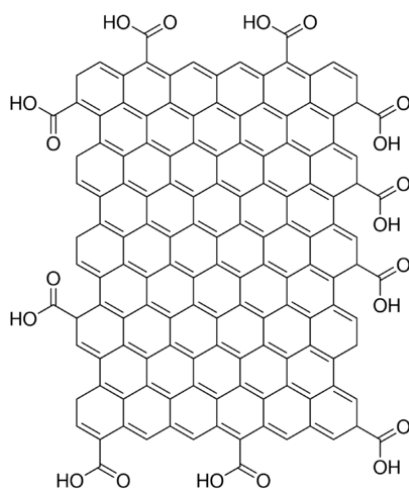


Figura 3.1 – Estrutura molecular do GO [28].

3.1.2. Hidrocloreto de polialilamina (PAH)

Uma das duas soluções policationicas utilizadas foi preparada com poli(cloreto de alilamina) (PAH) da *Sigma-Aldrich* (N.º Catálogo: 283215) [29]. O PAH utilizado apresenta uma massa molar monomérica de 93,5 g/mol, Figura 3.2. Foram necessárias 0,0234 g de PAH em 25 mL de água ultrapura, perfazendo uma concentração de 10^{-2} M. O Regulamento (CE) 1272/2008 indica que este material é nocivo por ingestão e pode provocar reações alérgicas cutâneas. Devem ser tomados cuidados necessários durante a sua utilização como o uso de proteção ocular e facial, luvas e bata.

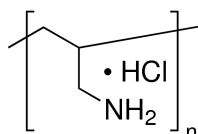


Figura 3.2 – Estrutura molecular do PAH [29].

3.1.3. Polietilenoimina (PEI)

Foi também utilizada uma solução aquosa de polieletrólitos de poli(etilenoimina) (PEI), como alternativa ao PAH anteriormente referido para a produção dos filmes, produzida a partir de uma solução aquosa da *Sigma-Aldrich* (N.º Catálogo: P3143) [30], que contém 50 g de PEI em cada 100 mL de solução, de massa molar monomérica 429 g/mol, de densidade de carga dependente do pH e cuja estrutura molecular se encontra representada na Figura 3.3. Foi adicionada água ultrapura a 0,11 g da solução adquirida de PEI até atingir os 100 mL, ficando com uma concentração de 10^{-3} M. Segundo o Regulamento (CE) 1272/2008, este material não só é nocivo por ingestão como também é tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros, sendo aconselhável evitar a sua libertação para o meio ambiente. Durante o seu manuseamento devem-se tomar os mesmos cuidados que no caso do PAH.

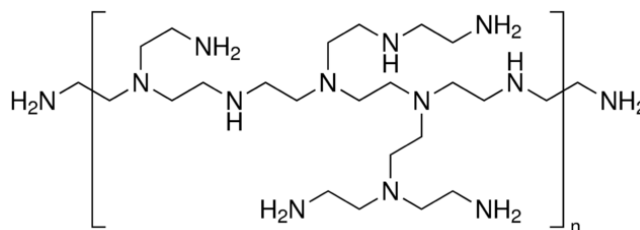


Figura 3.3 – Estrutura molecular do PEI [30].

3.2. Suportes

Aquando da realização do estudo dos filmes finos foram utilizados suportes de quartzo. Estes e as fibras ópticas foram submetidos a um processo de hidrofilição através da sua imer-

são numa solução conhecida como "piranha", que os limpa e carrega negativamente por forma a promover a adsorção de polieletrólitos catiónicos, havendo posteriormente uma lavagem abundante com água *Milli-Q* e uma secagem com jato moderado de azoto.

A solução "piranha" consiste numa solução de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) (3:7). Note-se que nunca se deve utilizar uma quantidade de H_2O_2 superior à de H_2SO_4 para não correr risco de explosão. É recomendável o uso de luvas, máscara e bata de laboratório e a sua preparação deve ser realizada num recipiente de vidro e dentro de uma *hotte*. A sua mistura provoca uma reação exotérmica, podendo ultrapassar os 100°C , e portanto é necessário aguardar pelo arrefecimento desta solução para ser utilizável [31].

3.3. Deposição de filmes finos pela técnica de LbL

Após a limpeza dos suportes de quartzo ou de fibra óptica, estes foram imersos durante 60 s numa solução de PAH ou PEI, por forma a que a primeira camada fosse adsorvida. Esta etapa é seguida de uma lavagem em água de 15 a 20 s. São então imersos numa solução de GO durante 60 s, formando-se assim a segunda camada, e, após a etapa de lavagem, secos com um jato leve de azoto, obtendo-se assim uma bicamada. Este processo, que se encontra esquematizado na Figura 3.4, foi repetido o número de vezes igual ao número de bicamadas necessárias.

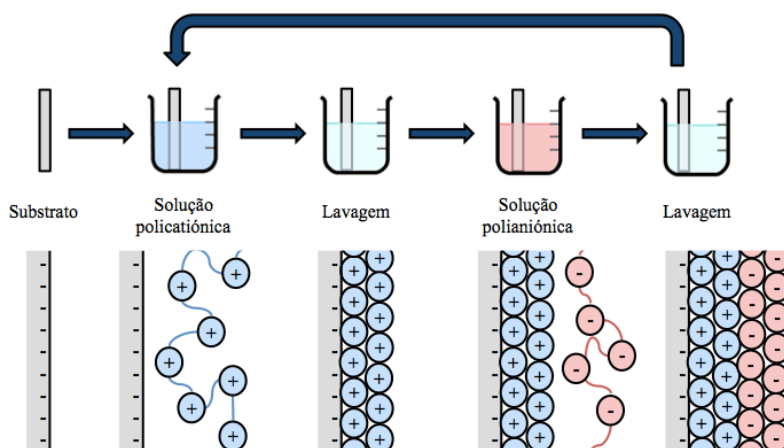


Figura 3.4 – Esquema ilustrativo do procedimento experimental da técnica LbL.

3.4. Caracterização por espectrofotometria UV-Vis

A caracterização UV-Vis das amostras foi realizada num espectrofotómetro UV-2101PC da *Shimadzu* de duplo feixe, que necessita de uma referência para não ser considerada a absorção do suporte onde é depositado o filme nos espectros obtidos. Possui como fontes de luz uma lâmpada de tungsténio para a emissão de luz visível e outra de deutério para a de luz ultravioleta.

ta. A luz proveniente destas fontes vai ser colimada e dirigida para um monocromador para que um feixe de luz com comprimento de onda selecionado incida num divisor de feixe. Um dos feixes resultantes atravessa a amostra, enquanto que o outro percorre o caminho da referência. Por fim, as intensidades destes feixes de luz são medidas num fotodetetor, as quais serão analisadas e convertidas em espectro. Durante a utilização do espectrofotómetro foram obtidos espectros de absorvância das amostras numa gama de comprimentos de onda entre 190 e 900 nm com resolução de 0,5 nm. Na Figura 3.5 encontra-se esquematizado o funcionamento deste espectrofotómetro.

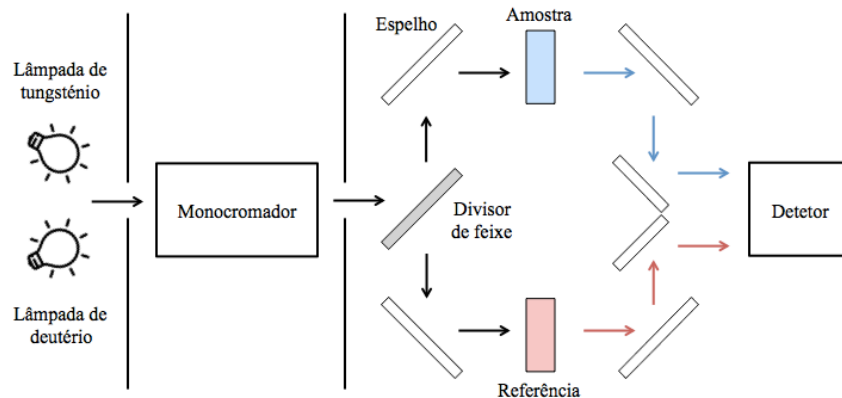


Figura 3.5 – Esquema sobre o funcionamento de um espectrofotómetro UV-Vis de duplo feixe.

3.5. Processo de fabrico de fibras com microesfera oca

Os sensores de fibra óptica foram fabricados através de clivagem e de descargas por arco elétrico com base no trabalho de Ma *et al.* [25]. Os passos tomados encontram-se representados esquematicamente na Figura 3.6. Inicialmente, uma fibra monomodo é fundida com um tubo capilar de sílica através de uma descarga elétrica aplicada durante 300 ms na fibra, para prevenir deformação ou quebra do tubo com as temperaturas elevadas, sendo depois clivado. São aplicadas duas vezes descargas durante 2000 ms na extremidade do tubo capilar com objetivos diferentes. Na primeira, o tubo cede e forma uma microesfera oca de paredes espessas, enquanto na segunda descarga essas paredes tornam-se mais finas.

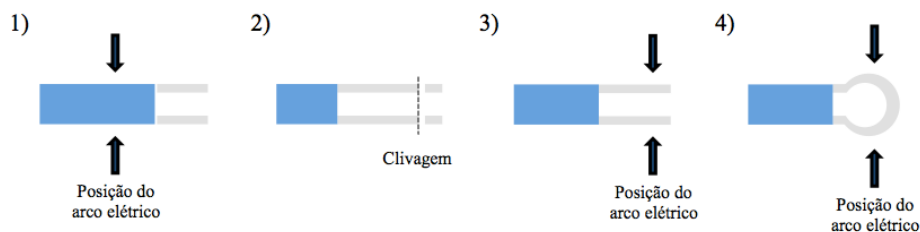


Figura 3.6 – Esquema representativo do processo de fabrico do sensor.

3.6. Aquisição de sinal nas fibras ópticas

Para aquisição de sinal foi utilizada uma configuração em sistema de interrogação no modo de reflexão, Figura 3.7. Uma fonte óptica de espectro largo, centrada a 1570 nm com largura de banda de 100 nm, emite um sinal que será transmitido para a fibra óptica a analisar com a ajuda de um circulador óptico. Este sinal é refletido na ponta da fibra e voltará ao circulador, sendo de seguida adquirido pelo analisador de espectro óptico (OSA, do inglês *optical spectrum analyzer*) Q8384 da *Advantest*, com uma resolução de 0,05 nm. O sinal emitido da fonte encontra-se representado na Figura 3.8, obtido com uma resolução de 0,1 nm após passar da porta 1 para a porta 2 do circulador óptico.

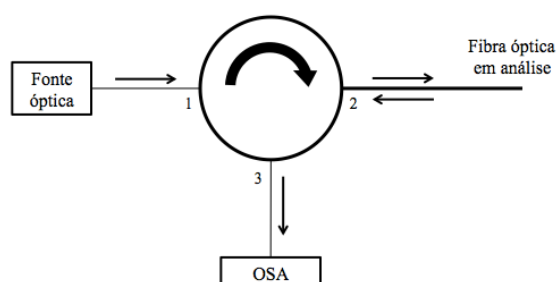


Figura 3.7 – Esquema da configuração experimental utilizada para a obtenção de sinal óptico refletido na extremidade da fibra.

A influência de temperatura no sinal foi estudada com a ajuda de um forno tubular com controlo de temperatura. Na análise do efeito do índice de refração na interface fibra-meio a extremidade da fibra é imersa numa solução composta por água e açúcar, onde após cada medição era adicionada uma quantidade incerta de açúcar e o seu índice de refração medido através do uso de um refratómetro de Abbe.

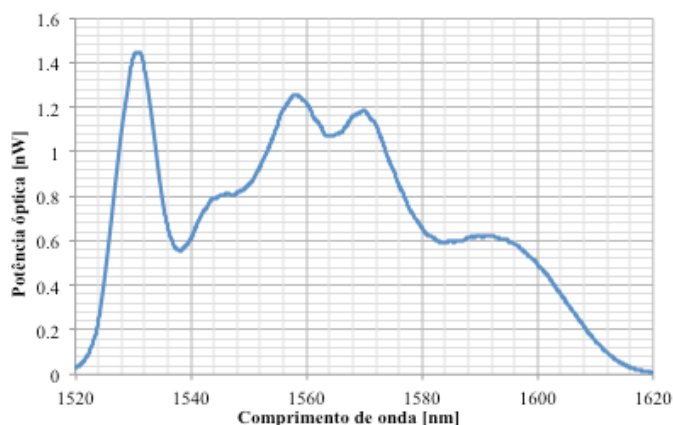


Figura 3.8 – Representação gráfica do espectro da fonte de luz utilizada.

Sensores de fibra óptica com filmes de GO

4.1. Caracterização de soluções de PAH, PEI e GO

A caracterização das bandas de absorção das soluções utilizadas na preparação de filmes finos foi feita através de espectrofotometria UV-Vis por forma a facilitar a análise dos espectros destes. Para tal foram preparadas soluções mais diluídas de PAH (10^{-3} M), PEI (10^{-5} M) e GO (10^{-6} M) para evitar a saturação de sinal na medição dos espectros. Com água *Milli-Q* como referência, as soluções foram colocadas em cubetas de quartzo, obtendo-se os espectros que se encontram representados na Figura 4.1.

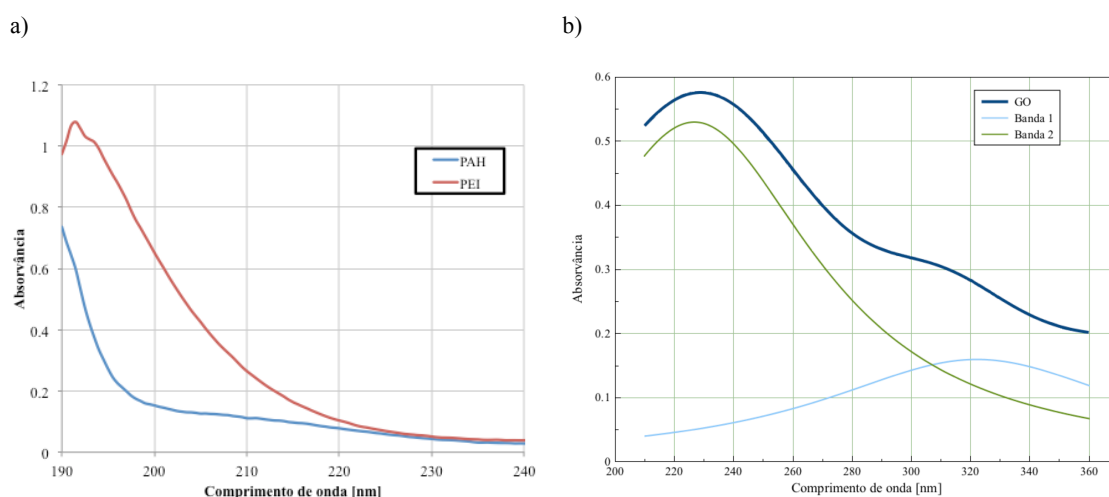


Figura 4.1 – Espectros de absorção UV-Vis de soluções aquosas: a) PAH (10^{-3} M) e PEI (10^{-5} M); b) GO (10^{-6} M).

Os espectros do PAH e do PEI apresentam uma banda de absorção bem definida que se situa num valor de comprimento de onda abaixo dos 200 nm, sendo que o do PAH apresenta uma

outra banda de muito menor intensidade perto dos 210 nm. Estudos efetuados por espectroscopia no ultravioleta no vácuo, realizados por Duarte *et al.* [32], mostraram a presença destas bandas de absorção do PAH a 173 e 204 nm, correspondentes às transições eletrônicas $n \rightarrow 3p$ e $n \rightarrow 3s$, respetivamente, do par de eletrões não-ligantes do azoto. Por outro lado, o GO apresenta duas bandas, uma de máxima absorvância no comprimento de onda de 227 nm e outra de menor intensidade nos 322 nm. A primeira banda é atribuída a uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e encontra-se associada às transições eletrônicas nas ligações C–C e C=C do anel aromático, enquanto que a segunda corresponde às transições $n \rightarrow \pi^*$ da ligação C=O [33].

4.2. Cinética de adsorção - PAH/GO

Com o intuito de se caracterizar o crescimento de filmes de PAH/GO foi analisada a quantidade adsorvida por unidade de área em função do número de bicamadas bem como a evolução do crescimento de uma camada de GO com o tempo de adsorção.

4.2.1. Crescimento de bicamadas

A análise do crescimento de um filme de PAH/GO foi feita durante a produção de um filme de (PAH/GO)₂₀, obtendo os espectros UV-Vis após a adsorção de cada bicamada. De acordo com a sequência de espectros obtida, Figura 4.2, verifica-se a existência de duas bandas de absorção mais relevantes, uma a um comprimento de onda perto dos 230 e outra dos 310 nm, sendo mais facilmente distinguíveis com o aumento de bicamadas. Com 20 bicamadas, o máximo de absorvância registado foi de 0,6158.

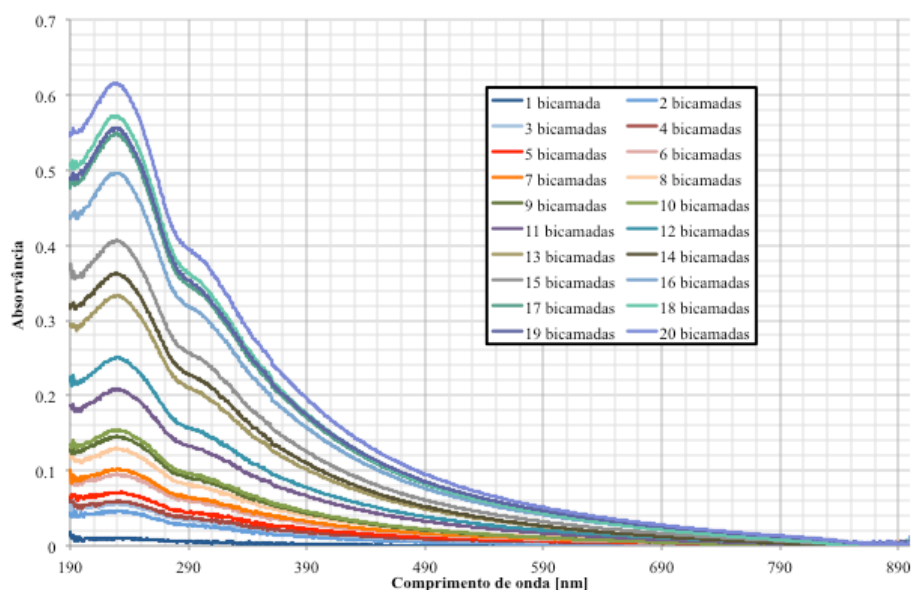


Figura 4.2 – Espectros de absorção UV-Vis para um filme LbL de PAH/GO, para várias bicamadas.

De forma a facilitar a análise do crescimento de bicamadas, foi construído o gráfico da Figura 4.3 que representa o valor de absorvância a 230 nm, que corresponde ao comprimento de onda de máxima absorção, em função do número de bicamadas de PAH/GO.

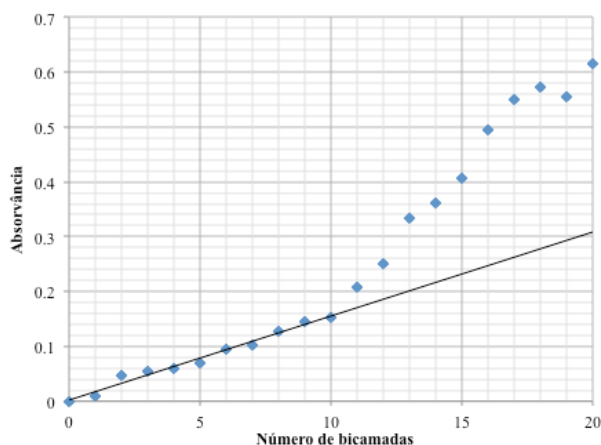


Figura 4.3 – Absorvância a 230 nm em função do número de bicamadas para um filme LbL de PAH/GO. A reta de regressão linear representada considera apenas os 10 primeiros pontos presentes no gráfico.

Tabela 4.1 – Parâmetros das retas de regressão linear obtidos a partir dos dados da Figura 4.3, considerando N como o número de bicamadas.

	Para as 10 primeiras bicamadas	Para as 10 últimas bicamadas	Para todas as bicamadas
Equação do ajuste	$Abs = m \cdot N + b$		
Valores das variáveis	$m = 0,015 \pm 0,001$	$m = 0,046 \pm 0,003$	$m = 0,033 \pm 0,002$
	$b = 0,002 \pm 0,004$	$b = -0,28 \pm 0,05$	$b = -0,08 \pm 0,02$
Análise estatística	$R^2 = 0,98115$	$R^2 = 0,96010$	$R^2 = 0,93464$

É de notar que ocorreu um aumento praticamente linear de absorvância até 10 bicamadas, havendo posteriormente um comportamento algo irregular até atingir as 20 bicamadas, onde a absorvância vai aumentando exceto quando ocorre a deposição da 19ª bicamada no suporte. Este crescimento irregular é consequência da formação de pequenos agregados em suspensão na solução aquosa de GO que foram aderindo ao filme, impossibilitando a criação de um filme de espessura controlável a partir de cerca de 10 bicamadas. A utilização de soluções mais diluídas teria sido mais favorável à produção de um filme mais uniforme, visto nesta situação mais dificilmente ocorreria precipitação. A diminuição do valor de absorvância na 19ª bicamada é possivelmente devida à ocorrência de desorção destes agregados na região do suporte por onde é transmitida a luz no espectrofotômetro. Tendo em conta que a formação de agregados impediu

um crescimento mais linear, os valores obtidos para um número de bicamadas superior a 10 não foram considerados em posteriores comparações de espectros.

4.2.2. Cinética de adsorção de uma camada de GO sobre PAH

No estudo do efeito do tempo de adsorção foram preparados vários filmes de PAH/GO, imergindo os suportes na solução aquosa de GO durante intervalos de tempo diferentes, menores ou iguais a 3 horas. Os resultados revelaram que os valores de absorvância foram aumentando com o tempo de adsorção, observando-se uma saturação após um determinado valor. De forma a confirmar a ocorrência dessa saturação, foi preparado um filme cuja camada de GO foi formada deixando o suporte mergulhado na solução durante um intervalo de tempo superior a 18 horas. Na Figura 4.4 encontra-se a representação gráfica da cinética de adsorção de uma camada de GO, onde estão presentes os valores de absorvância em função do tempo de adsorção para um comprimento de onda de 230 nm. Os pontos representados foram ajustados através da Equação 2.1 de Johnson-Mehl-Avrami. A relação entre absorvância e tempo de adsorção não foi linear, devido à ocorrência dos processos de nucleação e crescimento controlado por difusão, conforme referido anteriormente. Na Tabela 4.2, encontram-se listados os valores dos parâmetros da equação de Johnson-Mehl-Avrami obtidos por ajuste dos resultados da Figura 4.4. Estes parâmetros indicam que o processo de nucleação apresenta um máximo de absorvância de 0,058 e um tempo característico do processo de nucleação de 63 s, enquanto o processo de crescimento apresenta uma absorvância máxima de 0,107 e um tempo característico de 9643 s. Os valores máximos de absorvância indicam que cerca de 35% da massa adsorvida por unidade de área da camada é adsorvida no processo de nucleação.

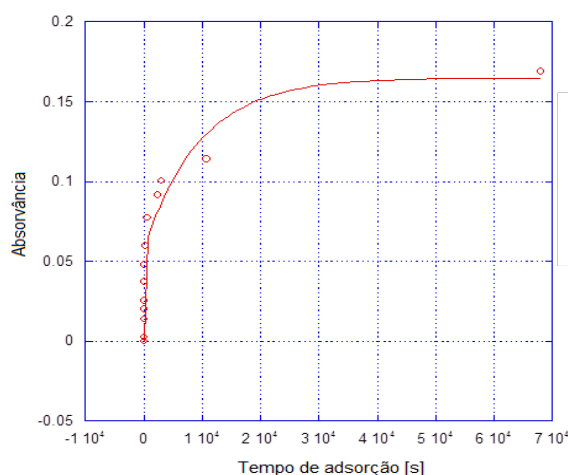


Figura 4.4 – Representação gráfica da relação entre absorvância a 230 nm e tempo de adsorção para um filme de PAH/GO de uma bicamada.

Tabela 4.2 – Características da curva de ajuste presente na Figura 4.4, segundo a Equação 2.1.

k_1	τ_1 [s]	k_2	τ_2 [s]	R^2
$0,058 \pm 0,005$	63 ± 13	$0,107 \pm 0,009$	9643 ± 2025	0,97368

4.3. Cinética de adsorção - PEI/GO

À semelhança do que foi realizado para os filmes de PAH/GO, os de PEI/GO também foram caracterizados em termos de número de bicamadas e tempo de adsorção.

4.3.1. Crescimento de bicamadas

O processo experimental foi quase idêntico ao da produção do filme de (PAH/GO)₂₀, com a única diferença sendo a deposição de 10 bicamadas no total no suporte, visto que a formação de agregados na solução de GO durante a produção do filme de (PAH/GO)₂₀ foi mais nítida a partir das 10 bicamadas, procurando-se evitar a situação descrita anteriormente.

Na Figura 4.5 estão representados os espectros obtidos depois da formação de cada bicamada. Observam-se duas bandas de absorção com os picos situados em valores de comprimento de onda próximos de 230 e 310 nm, sendo o primeiro mais intenso. Com o filme de (PEI/GO)₁₀ foi atingido um valor de absorvância máximo de 1,521.

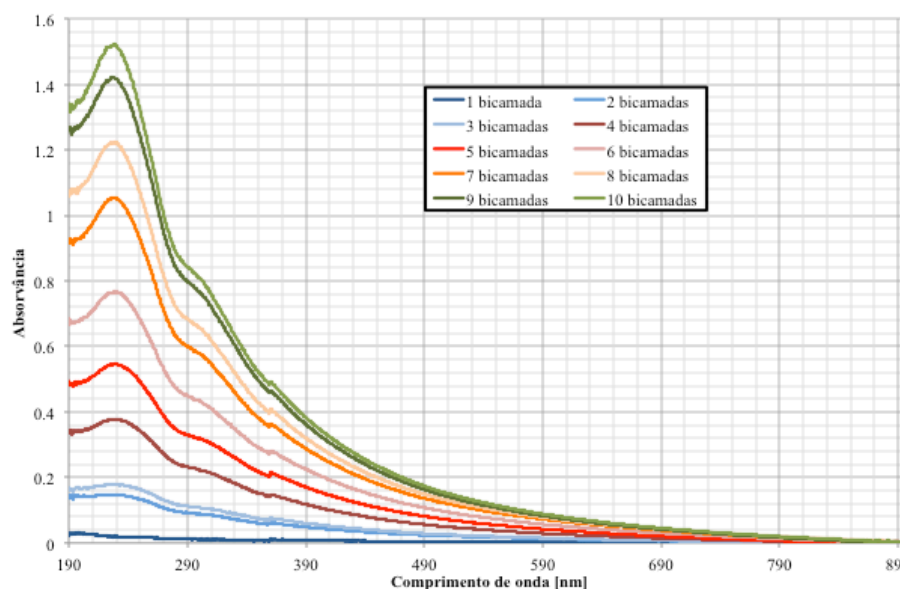


Figura 4.5 – Espectros de absorção UV-Vis para um filme LbL de PEI/GO, para várias bicamadas.

Destes espectros foram retirados os valores de absorvância para o comprimento de onda de 230 nm para a construção do gráfico da Figura 4.6. Pode-se constatar que à medida que o núme-

ro de bicamadas aumenta o valor de absorvância também aumenta, havendo uma relação de quase linearidade entre eles a partir da 1ª bicamada. A absorvância para a 1ª bicamada a 230 nm foi apenas de 0,0195. Na Tabela 4.3, encontram-se listados os parâmetros da reta resultante do ajuste dos resultados experimentais.

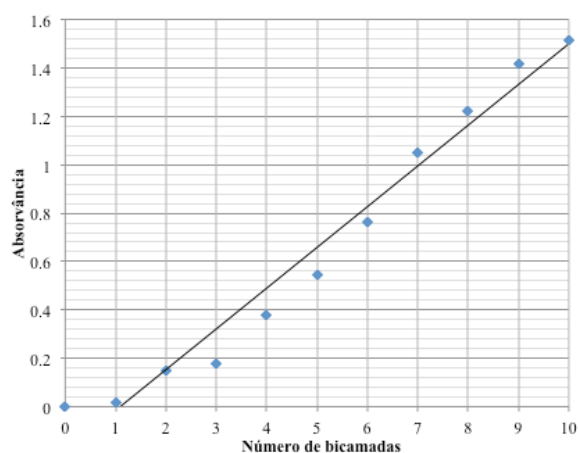


Figura 4.6 – Absorvância a 230 nm em função do número de bicamadas para um filme LbL de PEI/GO.

Tabela 4.3 – Características da reta de regressão linear da Figura 4.6, considerando N como o número de bicamadas.

Equação do ajuste	$y = m \cdot N + b$
Valores das variáveis	$m = 0,17 \pm 0,01$
	$b = -0,18 \pm 0,06$
Análise estatística	$R^2 = 0,96945$

4.3.2. Cinética de adsorção de uma camada de GO sobre PEI

O estudo do efeito do tempo de adsorção na absorvância nos filmes de PEI/GO foram realizados da mesma forma que para o caso dos filmes de PAH/GO. Neste caso também se verificou uma saturação na absorvância para tempos de adsorção mais elevados. A partir dos espectros obtidos a absorvância no comprimento de onda de 230 nm foi representada em função do tempo de adsorção, Figura 4.7. Através do ajuste dos dados ao modelo de Johnson-Mehl-Avrami, cujos parâmetros se encontram na Tabela 4.4, pode-se estimar que os processos de nucleação e crescimento têm um tempo característico de 35 e de 2182 s atingindo um valor de absorvância máxima de 0,026 e 0,088, respetivamente.

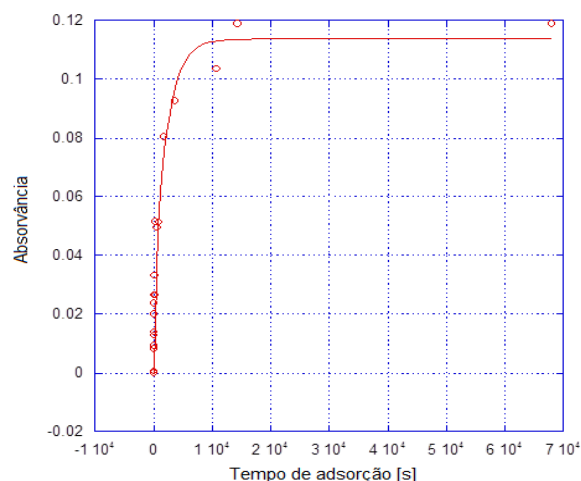


Figura 4.7 – Representação gráfica da relação entre absorvância a 230 nm e tempo de adsorção para um filme de PEI/GO de uma bicamada.

Tabela 4.4 – Características da curva de ajuste presente na Figura 4.7, segundo a Equação 2.1.

k_1	τ_1 [s]	k_2	τ_2 [s]	R^2
$0,026 \pm 0,003$	35 ± 9	$0,088 \pm 0,004$	2182 ± 280	0,97927

4.4. Comparações entre espectros de absorção

Analisando a evolução dos espectros de absorção durante o crescimento de bicamadas dos filmes de PAH/GO e PEI/GO observa-se a existência de duas bandas de absorção situadas aproximadamente no mesmo valor de comprimento de onda (perto dos 230 e 310 nm) em ambos os casos. Como se pode verificar nos espectros das soluções, essas bandas correspondem às do GO (227 e 322 nm), Figura 4.8. Com a preparação e utilização de soluções muito concentradas, os valores de absorvância do GO serão muito superiores aos obtidos com as de PAH e PEI e, portanto, pode-se inferir que a influência destas duas últimas soluções nos espectros dos filmes é mínima e o GO torna-se no maior obstáculo à transmissão de luz.

Na análise do efeito do tempo de adsorção verificou-se uma menor duração dos processos de nucleação e de crescimento da monocamada de GO no filme de PEI/GO do que no de PAH/GO, o que levou à ocorrência de saturação mais prematura no primeiro caso e o atingir de um valor um pouco mais baixo de absorvância. Embora não tenha sido estudado o crescimento de monocamadas de PAH e PEI, é possível que o tempo de adsorção escolhido (60 s) não tenha sido o mais adequado devido à obtenção de uma monocamada de PEI mais rugosa que a de PAH. Para tempos de adsorção mais elevados, o número de contra-íões presentes nas soluções que são adsorvidos aumenta, o que permite a adsorção de um maior número de cadeias polimé-

ricas carregadas e a redução da rugosidade. Uma monocamada mais plana é criada quando a quantidade adsorvida por unidade de área é maior, o que está de acordo com um valor mais elevado de absorvância [19], [20].

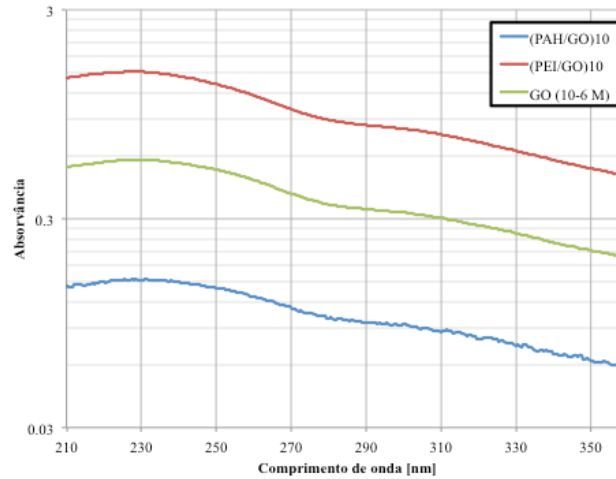


Figura 4.8 – Espetros de absorção UV-Vis de (PAH/GO)₁₀, (PEI/GO)₁₀ e da solução diluída de GO (10⁻⁶ M).

Apesar do aparecimento de agregados em suspensão na solução de GO e da formação incompleta de monocamadas, foi possível obter espectros onde se observa o comportamento esperado para o crescimento de um filme LbL. Durante a deposição de bicamadas foi constatado que a probabilidade do surgimento de agregados é maior nos substratos de dimensões maiores. Tendo em conta as dimensões de uma fibra óptica e os tempos de adsorção optados é pouco provável não só a formação de agregados nas soluções como também de monocamadas muito rugosas na sua superfície, aquando da formação de filmes sobre fibras.

4.5. Fibras clivadas com revestimento de PAH/GO vs. PEI/GO

Inicialmente foram depositados filmes de PAH/GO e PEI/GO em fibras clivadas por forma a averiguar qual dos dois sistemas seria a melhor opção para a criação de unidades sensoriais de fibras com microesferas. Nestas fibras ocorre uma reflexão de luz na extremidade, onde a refletividade na interface núcleo-ar é normalmente de 4%, havendo assim nesta interface perdas ópticas elevadas. Considerando o sinal refletido numa fibra sem filme como referência, $P_{sem\ filme}$, foi feita uma normalização do sinal obtido após a deposição dos filmes, $P_{com\ filme}$, do tipo

$$P_{normalizado} [\%] = \frac{P_{com\ filme} [W]}{P_{sem\ filme} [W]} \times 100 \quad (4.1)$$

Na Figura 4.9 encontra-se representada a potência óptica em função do número de bicamadas, onde se pode observar uma diminuição da potência refletida com o aumento da espessura dos filmes devido à absorção de luz. Os valores de potência superiores a 100% correspondem a perdas menores do que nas fibras sem filmes, sendo que no filme de PEI/GO estima-se que tal acontece até serem depositadas 9 bicamadas enquanto que no de PAH/GO é até 4 bicamadas. Como é necessário uma minimização de perdas ópticas, para as fibras com microesferas ocas foi optado o uso de filmes de PEI/GO por terem apresentado valores de potência superiores aos do PAH/GO.

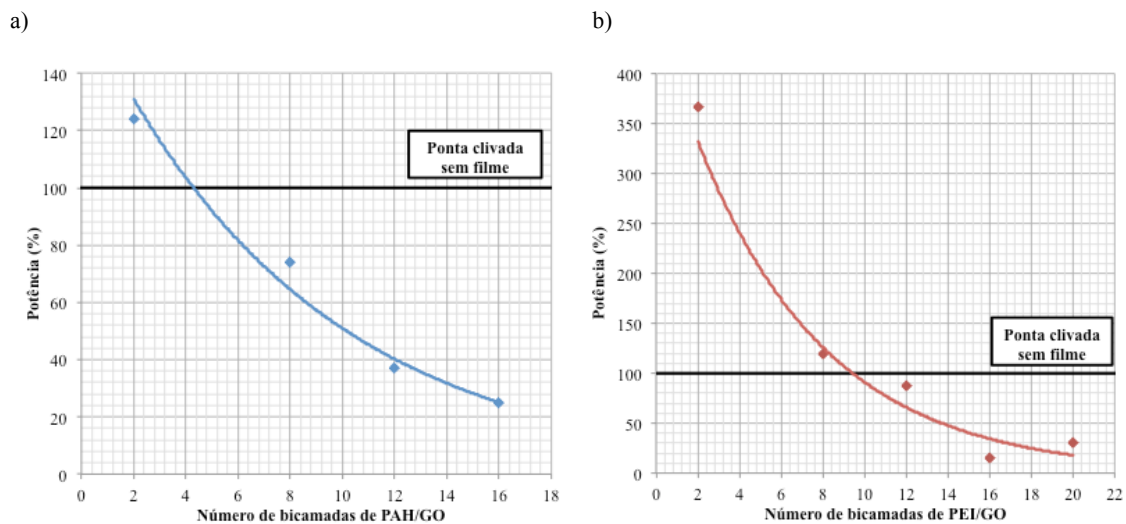


Figura 4.9 – Representação da potência refletida nas extremidades de fibras ópticas clivadas com diferentes filmes LbL depositados de diferentes bicamadas relativamente à potência sem filmes: a) PAH/GO; b) PEI/GO.

4.6. Fibras com microesfera oca e revestimento de PEI/GO

4.6.1. Análise de potência óptica

Foram depositados filmes LbL de PEI/GO com 10, 20, 30 e 40 bicamadas em microesferas ocas a fim de estudar a dependência da potência óptica refletida com o número de bicamadas do filme depositado na superfície externa da esfera. A presença de um filme na superfície externa da microesfera provoca uma quarta reflexão na interface filme-meio, dando agora origem a um fenómeno de interferência de quatro sinais. Na Figura 4.10 encontra-se uma imagem obtida através de um microscópio óptico de uma microesfera sem e com filme, onde se observa um tom mais escuro da microesfera no segundo caso.

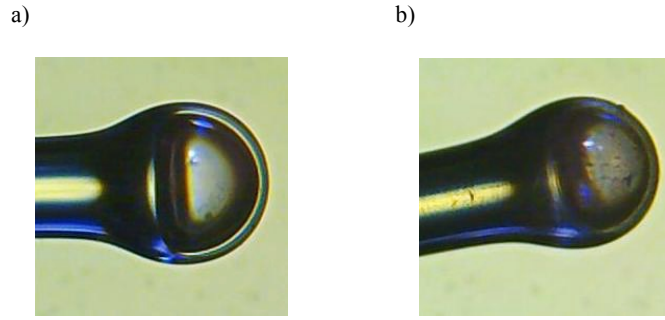


Figura 4.10 – Fibra óptica com microesfera oca observada a um microscópio óptico: a) antes; b) depois da deposição do filme de PEI/GO.

O OSA adquire um sinal resultante de todas as reflexões, $P_{refletido}$, e é feita uma normalização com o sinal da fonte, P_{fonte} , como referência, isto é,

$$P_{normalizado} [dB] = 10 \log \left(\frac{P_{refletido} [W]}{P_{fonte} [W]} \right) \quad (4.2)$$

Os sinais normalizados obtidos encontram-se representados na Figura 4.11 para cada número de bicamadas do filme e representam as perdas que ocorrem nas reflexões. Quanto menor o valor negativo, maiores serão as perdas. No entanto, $P_{normalizado}$ tem valor positivo se existir aumento do valor de potência em relação ao sinal da fonte, algo que foi observado apenas para revestimentos com 20 e 30 bicamadas.

Na Tabela 4.5 encontram-se listados os valores de potência médios e de visibilidade, correspondentes a estes espectros de potência. Os valores de visibilidade correspondem à razão entre a amplitude do sinal (obtida considerando os valores máximo e mínimo de potência registados) e o valor de potência médio. De acordo com os valores da tabela, verifica-se que para a microesfera revestida com $(PEI/GO)_{20}$ houve o maior aumento do sinal óptico, de cerca de 98%, em relação ao valor médio obtido antes da deposição do filme fino de PEI/GO. Em termos de valores de visibilidade o revestimento levou a um aumento de quase 230% nesta figura de mérito.

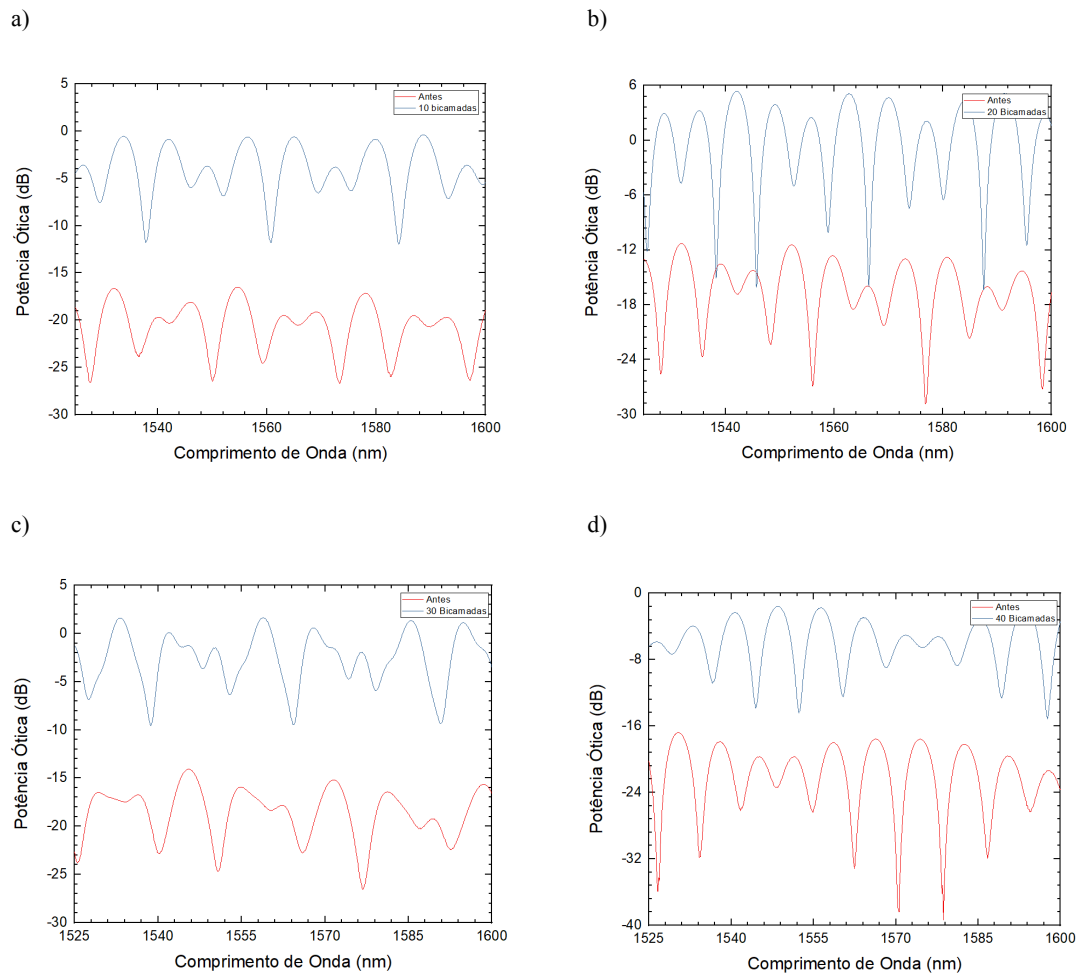


Figura 4.11 – Potência óptica refletida normalizada entre 1525 e 1600 nm de comprimento de onda para um filme de PEI/GO de um determinado número de bicamadas: a) 10; b) 20; c) 30; d) 40 bicamadas.

Tabela 4.5 – Valores de potência óptica e visibilidade para as várias fibras, antes e depois de terem sido depositados os filmes de PEI/GO.

Número de bicamadas	Potência óptica média [dB]			Visibilidade		
	Antes	Depois	Variação [%]	Antes	Depois	Variação [%]
10	-20,694	-4,167	79,86	0,399	0,984	137,59
20	-16,740	-0,335	98,00	0,538	1,768	228,62
30	-18,932	-2,779	85,32	0,462	1,164	151,95
40	-22,513	-5,865	73,95	0,445	0,828	86,07

Para melhor analisar estes resultados para o filme de $(\text{PEI/GO})_{20}$ foi aplicada a transformada rápida de Fourier (FFT) ao respetivo sinal refletido por forma a decompor o sinal de inter-

ferências e tentar distinguir as componentes da reflexão em cada interface que estão a contribuir para a resposta obtida. Assim, a FFT correspondente aos resultados da Figura 4.11 relativos à resposta do filme de 20 bicamadas encontra-se representada na Figura 4.12. Neste espectro FFT observam-se três picos mais significativos que deverão corresponder às três reflexões esperadas que ocorrem na microesfera. A magnitude do pico a $0,10 \text{ nm}^{-1}$ permanece inalterada com a deposição do revestimento, todavia observou-se um aumento de 51% no pico situado a cerca de $0,14 \text{ nm}^{-1}$ e de 26% no de $0,24 \text{ nm}^{-1}$. O aumento nestes dois picos devem-se a um aumento de refletividade na última interface (sílica-ar antes e sílica-PEI/GO depois da deposição do filme). A deposição de PEI/GO resulta no aparecimento de um pico nos $0,28 \text{ nm}^{-1}$ referente a uma quarta reflexão.

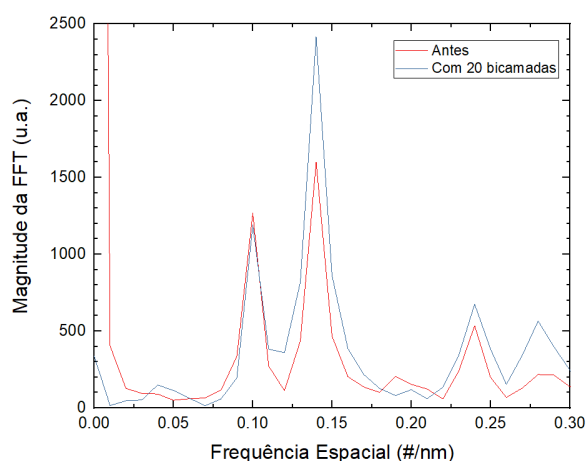


Figura 4.12 – Representação gráfica do sinal óptico de reflexão da fibra com microesfera, antes e depois de ter sido feita a deposição de um filme de (PEI/GO)₂₀, após a aplicação de FFT.

4.6.2. Estudo de viabilidade do sistema como sensor de temperatura

No estudo da viabilidade do sistema fibra-microesfera-filme como unidade sensorial de temperatura foi utilizado um filme de (PEI/GO)₂₀ depositado sobre a microesfera. A resposta do sistema foi então obtida medindo-se o espectro do sinal refletido para diferentes temperaturas do meio.

A temperatura pode dar origem a diferentes comportamentos na microesfera. Por um lado, ocorre uma expansão térmica da sílica que leva a uma diminuição do *free spectral range*. Por outro lado, gera uma variação do índice de refração do ar dentro da microesfera criando uma variação do tamanho óptico das cavidades. Para além disso, existe também a possibilidade do comportamento do filme afetar o sinal.

Os estudos de temperatura foram realizados colocando a microesfera revestida com o filme de (PEI/GO)₂₀ numa estufa com controlo de temperatura. Os ensaios foram realizados bai-

xando a temperatura deste de 61,6 a 28,5°C em intervalos de aproximadamente 5°C. Os resultados obtidos permitiram observar que a variação da temperatura resultou num desvio do comprimento de onda do sinal, conforme ilustrado na representação gráfica da resposta da Figura 4.13.

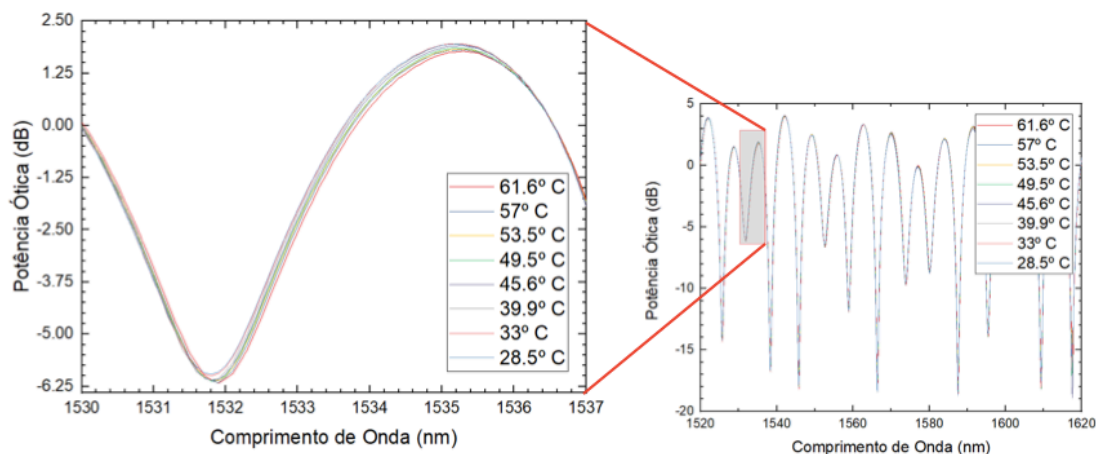


Figura 4.13 – Efeito da variação da temperatura no espectro óptico obtido, numa gama de valores de comprimento de onda entre 1520 e 1620 nm.

Monitorizando o valor do pico máximo centrado a 1535 nm para 28,5°C, foi determinada essa variação no sinal para cada valor de temperatura, observando-se uma não-linearidade na gama examinada, conforme se pode observar no gráfico da Figura 4.14 onde se representaram os desvios observados em torno desse valor de comprimento de onda em função da temperatura. Esta não-linearidade manifesta-se por uma dependência quadrática obtida pelo ajuste dos resultados experimentais a um polinómio de segundo grau. Os coeficientes do polinómio obtido deste ajuste encontram-se representados na Tabela 4.6. Este sistema também apresentou repetibilidade de resposta aquando da realização de medições sucessivas.

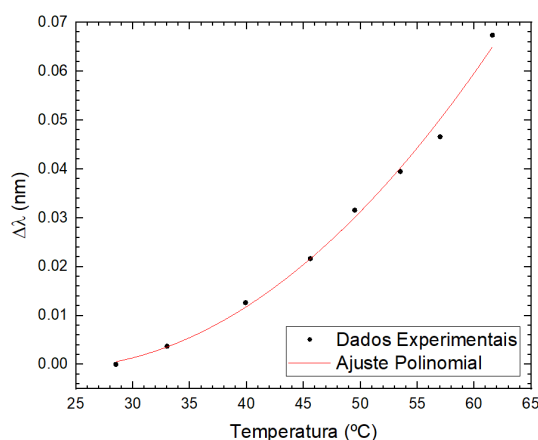


Figura 4.14 – Desvios dos picos para cada valor de temperatura representados na Figura 4.13 em relação ao pico a 1535 nm a 28,5 °C.

Tabela 4.6 – Características da curva de ajuste presente na Figura 4.14, sendo T a temperatura selecionada no forno.

Equação do ajuste	$y = a_0 + a_1T + a_2T^2$
Valores das variáveis	$a_0 [\text{nm}] = (2,3 \pm 1,4) \times 10^{-2}$ $a_1 [\text{nm} \cdot (^\circ\text{C})^{-1}] = (-2,1 \pm 0,7) \times 10^{-3}$ $a_2 [\text{nm} \cdot (^\circ\text{C})^{-2}] = (4,5 \pm 0,7) \times 10^{-5}$
Análise estatística	$R^2 = 0,99393$

Pode-se ainda verificar que excluindo o valor obtido à temperatura de $61,6^\circ\text{C}$, os resultados experimentais podem ser ajustados a uma reta de forma aceitável conforme ilustrado na Figura 4.15. Assim, de acordo com os parâmetros resultantes do ajuste linear, Tabela 4.7, verifica-se que na gama de valores de temperaturas até 57°C o sensor tem uma sensibilidade de $1,7 \text{ pm}/^\circ\text{C}$, próxima do valor registado por Ma *et al.* [25], de $2,1 \text{ pm}/^\circ\text{C}$.

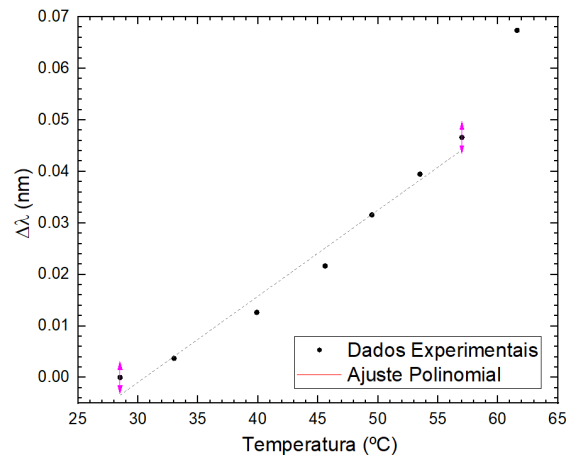


Figura 4.15 – Desvios dos picos para cada valor de temperatura representados na Figura 4.13 em relação ao pico a 1535 nm a $28,5^\circ\text{C}$, de $28,5$ a 57°C .

Tabela 4.7 – Características da reta de ajuste presente na Figura 4.15, sendo T a temperatura selecionada no forno.

Equação do ajuste	$y = a_0 + a_1T$
Valores das variáveis	$a_0 [\text{nm}] = (-5,1 \pm 0,5) \times 10^{-2}$ $a_1 [\text{nm} \cdot (^\circ\text{C})^{-1}] = (1,7 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
Análise estatística	$R^2 = 0,97906$

4.6.3. Estudo de viabilidade do sistema como sensor de índice de refração

O efeito da variação do índice de refração foi estudado imergindo a ponta da fibra com a microesfera em soluções com índices de refração entre 1,3421 e 1,4133. Cada medição foi repetida três vezes de forma a assegurar a repetibilidade da resposta. Em todas elas a fibra mostrou grande repetibilidade com o sinal, voltando ao original (ar) poucos segundos após a remoção da solução. De forma semelhante à caracterização feita em termos da temperatura, foi monitorizado o mesmo pico e calculada a variação de comprimento de onda para cada sinal obtido em soluções com índice de refração diferente. Na gama observada, a resposta do sensor foi linear, com uma sensibilidade de $-1,40 \pm 0,07$ nm/RIU, Figura 4.16 e Tabela 4.8. Da análise de literatura não foi possível atribuir um valor típico para a sensibilidade de um sensor de índice de refração com microesfera oca com o qual se possa comparar o sistema desenvolvido. No entanto, é sabido que a detecção de variações de índice de refração para além da terceira ou quarta casa decimal não é viável neste tipo de sistemas, sendo que para estes casos é mais adequado o uso de sensores ópticos baseados na ressonância plasmônica de superfície, os quais permitem detetar variações de índice na quinta ou sexta casa decimal [34].

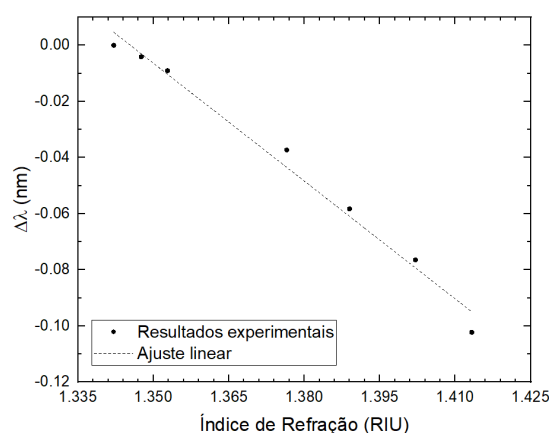


Figura 4.16 – Desvios dos picos para cada valor de índice de refração em relação ao pico de 1535 nm dos 1,3421.

Tabela 4.8 - Características da reta de ajuste presente na Figura 4.16, sendo RI o índice de refração da solução analisada.

Equação do ajuste	$y = a_0 + a_1 RI$
Valores das variáveis	a_0 [nm] = $1,9 \pm 0,1$ a_1 [nm · (RIU) ⁻¹] = $-1,40 \pm 0,07$
Análise estatística	$R^2 = 0,98601$



Conclusões

Este projeto teve como objetivo principal o desenvolvimento e estudo da viabilidade de dispositivos sensores de fibra óptica com microesferas ocas e filmes finos contendo GO, depositados através da técnica de LbL. Para o feito, foi realizado um estudo prévio de cinética de crescimento de filmes bem como a cinética de adsorção de uma camada de GO. Conforme esperado constatou-se que as camadas de GO são as que regem a transmissão/reflexão da luz.

Nesta conformidade produziram-se filmes de PAH/GO e PEI/GO em fibras clivadas por forma a caracterizar as perdas por reflexão na extremidade livre da fibra onde é depositado o filme. Verificaram-se perdas mais baixas por reflexão com o sistema PEI/GO, sendo por esse motivo estes filmes de PEI/GO utilizados no desenvolvimento de dispositivos sensores de fibra óptica com microesfera oca.

A deposição dos filmes de PEI/GO sobre a superfície exterior da esfera oca deram origem a uma diminuição das perdas por reflexão, tendo sido observados ganhos de sinal com filmes de 20 e 30 bicamadas. Verificou-se em particular para o filme de $(\text{PEI/GO})_{20}$ um aumento de 98% de potência óptica média, em relação à fibra sem filme, o que significa que o filme age quase como um espelho. Neste sistema foi feita a avaliação da sua viabilidade como sensor de temperatura e de índice de refração mediante a monitorização do espectro de reflexão. Verificaram-se alterações no espectro com a alteração tanto da temperatura do meio como do índice de refração da solução onde a microesfera se encontrava imersa, traduzidas por um deslocamento consistente do espectro de reflexão em termos de comprimento de onda. No que diz respeito à temperatura verificou-se uma relação quadrática entre a sua variação e os desvios. A redução da gama de temperaturas utilizada tornou possível uma linearização da resposta, registando-se um valor de sensibilidade de $1,7 \text{ pm}/^{\circ}\text{C}$ entre $28,5$ e 57°C . No estudo do índice de refração observou-se uma

dependência linear dos desvios, assegurando-se neste caso uma sensibilidade de $-1,40 \pm 0,07$ nm/RIU para valores compreendidos entre 1,3421 e 1,4133 e uma grande repetibilidade na resposta.

O projeto desenvolvido apresenta várias oportunidades para melhoria de resultados. A alteração da geometria das microesferas ou dos polieletrólitos catiónicos utilizados, bem como o desenvolvimento de outras estruturas baseadas no interferómetro de Fabry-Perot constituiriam um foco de estudo interessante na procura da minimização de perdas ópticas e amplificação do sinal.

No que diz respeito ao futuro uso destes dispositivos sensores como unidades sensoriais de poluentes na água ambiental, tendo em conta que a configuração em interferómetro de Fabry-Perot, de um modo geral, permite detetar variações de índice de refração na terceira ou, quanto muito, na quarta casa decimal, só poderão ser detetadas quantidades que originem variações de índice de refração superiores a estes limites. No caso do triclosan, um exemplo de um poluente emergente presente na maior parte dos produtos de higiene pessoal, as concentrações que se pretende detetar no ambiente, geralmente da ordem das ppm a ppt, dão origem a variações de índice de refração muito inferiores a este limite, pelo que esta configuração não é viável para este caso.

Referências

- [1] Y. Jin and A. M. Granville, "Polymer Fiber Optic Sensors – A Mini Review of their Synthesis and Applications," *J. Biosens. Bioelectron.*, vol. 07, no. 01, pp. 1–11, 2016.
- [2] K. Fidanboyulu and H. S. Efendioğlu, "Fiber optic sensors and their applications," 2009, pp. 1–6.
- [3] Y.-M. Wang, X.-F. Pang, and Y.-Y. Zhang, "Recent advances in fiber-optic DNA biosensors," *J. Biomed. Sci. Eng.*, vol. 02, no. 05, pp. 312–317, 2009.
- [4] X. Wang and O. S. Wolfbeis, "Fiber-Optic Chemical Sensors and Biosensors (2013–2015)," *Anal. Chem.*, vol. 88, no. 1, pp. 203–227, Jan. 2016.
- [5] A. M. Valadez, C. A. Lana, S.-I. Tu, M. T. Morgan, and A. K. Bhunia, "Evanescent Wave Fiber Optic Biosensor for Salmonella Detection in Food," *Sensors*, vol. 9, no. 7, pp. 5810–5824, Jul. 2009.
- [6] N. Cennamo *et al.*, "A Complete Optical Sensor System Based on a POF-SPR Platform and a Thermo-Stabilized Flow Cell for Biochemical Applications," *Sensors*, vol. 16, no. 2, p. 196, Feb. 2016.
- [7] Y. Zhao, X. Li, X. Zhou, and Y. Zhang, "Review on the graphene based optical fiber chemical and biological sensors," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 231, pp. 324–340, Aug. 2016.
- [8] F. Long, A. Zhu, and H. Shi, "Recent Advances in Optical Biosensors for Environmental Monitoring and Early Warning," *Sensors*, vol. 13, no. 10, pp. 13928–13948, Oct. 2013.
- [9] M. Hernaez, A. G. Mayes, and S. Melendi-Espina, "Graphene oxide in lossy mode resonance-based optical fiber sensors for ethanol detection," *Sensors (Switzerland)*, vol. 18, no. 1, pp. 1–10, 2018.
- [10] O. N. Oliveira Jr., "Langmuir-Blodgett Films - Properties and Possible Applications," *Brazilian J. Phys.*, vol. 22, no. 2, pp. 60–69, Jun. 1992.
- [11] L. G. Paterno, L. H. C. Mattoso, and O. N. de Oliveira Jr., "Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações," *Quim. Nova*, vol. 24, no. 2, pp. 228–235, Apr. 2001.
- [12] G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmitt, "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic

- polyelectrolytes on charged surfaces,” *Thin Solid Films*, vol. 210–211, no. 11, pp. 831–835, Apr. 1992.
- [13] G. Decher, “Layer-by-Layer Assembly (Putting Molecules to Work),” in *Multilayer Thin Films*, vol. 1, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 1–21.
 - [14] P. Bertrand, A. Jonas, A. Laschewsky, and R. Legras, “Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 21, no. 7, pp. 319–348, Apr. 2000.
 - [15] F. W. Harris, “Introduction To Polymer Science,” *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.*, vol. 25, no. 2, p. 837, Nov. 1984.
 - [16] A. Dobrynin and M. Rubinstein, “Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 11, pp. 1049–1118, Nov. 2005.
 - [17] O. N. Oliveira, M. Raposo, and A. Dhanabalan, “Langmuir-Blodgett and Self-Assembled Polymeric Films,” in *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, Elsevier, 2001, pp. 1–63.
 - [18] M. Raposo and O. N. Oliveira Jr, “Adsorption mechanisms in layer-by-layer films,” *Brazilian J. Phys.*, vol. 28, no. 4, Dec. 1998.
 - [19] Q. Ferreira, P. J. Gomes, Y. Nunes, M. J. P. Maneira, P. A. Ribeiro, and M. Raposo, “Atomic force microscope characterization of PAH/PAZO multilayers,” *Microelectron. Eng.*, vol. 84, no. 3, pp. 506–511, Mar. 2007.
 - [20] A. A. Duarte, S. L. Filipe, L. M. G. Abegão, P. J. Gomes, P. A. Ribeiro, and M. Raposo, “Adsorption Kinetics of DPPG Liposome Layers: A Quantitative Analysis of Surface Roughness,” *Microsc. Microanal.*, vol. 19, no. 04, pp. 867–875, Aug. 2013.
 - [21] M. Raposo, R. S. Pontes, L. H. C. Mattoso, and O. N. Oliveira, “Kinetics of Adsorption of Poly(o-methoxyaniline) Self-Assembled Films,” *Macromolecules*, vol. 30, no. 20, pp. 6095–6101, Oct. 1997.
 - [22] J. A. N. T. Soares, “Introduction to Optical Characterization of Materials,” in *Practical Materials Characterization*, M. Sardela, Ed. New York, NY: Springer New York, 2014, pp. 43–92.
 - [23] B. E. A. Saleh and M. C. Teich, “Fiber Optics,” in *Fundamentals of Photonics*, New York, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009, pp. 272–309.
 - [24] C. Liao *et al.*, “Sub-micron silica diaphragm-based fiber-tip Fabry–Perot interferometer for pressure measurement,” *Opt. Lett.*, vol. 39, no. 10, p. 2827, May 2014.
 - [25] J. Ma, J. Ju, L. Jin, W. Jin, and D. Wang, “Fiber-tip micro-cavity for temperature and transverse load sensing,” *Opt. Express*, vol. 19, no. 13, p. 12418, Jun. 2011.
 - [26] Yizheng Zhu, K. L. Cooper, G. R. Pickrell, and Anbo Wang, “High-temperature fiber-tip pressure sensor,” *J. Light. Technol.*, vol. 24, no. 2, pp. 861–869, Feb. 2006.
 - [27] M. S. Ferreira *et al.*, “Fabry-Perot cavity based on silica tube for strain sensing at high temperatures,” *Opt. Express*, vol. 23, no. 12, pp. 16063–70, Jun. 2015.
 - [28] Sigma-Aldrich, “Graphene oxide.” [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/777676>. [Accessed: 15-Mar-2018].
 - [29] Sigma-Aldrich, “Poly(allylamine hydrochloride).” [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/283215>. [Accessed: 15-Mar-2018].

- [30] Sigma-Aldrich, “Poly(ethyleneimine) solution.” [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/p3143>. [Accessed: 15-Mar-2018].
- [31] Princeton University Office of Environmental Health and Safety, “Piranha Solutions.” [Online]. Available: <https://ehs.princeton.edu/laboratory-research/chemical-safety/chemical-specific-protocols/piranha-solutions>. [Accessed: 04-Aug-2018].
- [32] A. A. Duarte *et al.*, “Characterization of PAH/DPPG layer-by-layer films by VUV spectroscopy,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 36, no. 9, p. 98, Sep. 2013.
- [33] I. C. C. Assunção, “Desenvolvimento de Dispositivos Orgânicos de Óxido de Grafeno para Conversão de Energia Solar,” 2016.
- [34] M. E. Bosch, A. J. R. Sánchez, F. S. Rojas, and C. B. Ojeda, “Recent Development in Optical Fiber Biosensors,” *Sensors*, vol. 7, no. 6, pp. 797–859, Jun. 2007.